

**NEW THERMOPLASTIC POLYIMIDE RESIN AND FLEXIBLE METAL FOIL-CLAD LAMINATE**

**Patent number:** JP2002114848  
**Publication date:** 2002-04-16  
**Inventor:** KATAOKA KOSUKE; FURUYA HIROYUKI; HASE  
NAOKI; FUSHIKI YASUO  
**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND  
**Classification:**  
**- international:** *B32B15/088; B32B15/08; C08G73/10; C09J7/02;  
C09J179/08; H05K1/03; C09J7/02; C09J179/08;  
B32B15/08; C08G73/00; C09J7/02; C09J179/00;  
H05K1/03; C09J7/02; C09J179/00; (IPC1-7): C09J7/02;  
C09J179/08; C08G73/10; B32B15/08; H05K1/03*  
**- european:**  
**Application number:** JP20000308308 20001006  
**Priority number(s):** JP20000308308 20001006

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002114848**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a copper-clad laminate especially excellent in resistance to soldering heat after moisturized. **SOLUTION:** This flexible metal foil-clad laminate is formed by thermally laminating a heat-resistant bond ply having a thermoplastic polyimide layer and a layer or metal foil on one or both of the surfaces of a heat-resistant base film, wherein the thermoplastic polyimide does not become cloudy nor the thermoplastic polyimide is released from the metal foil, when subjected to solder-dipping test at 280 deg.C for 10 sec after moisturized at 40 deg.C in 90 RH% for 96 hr. The copper-clad laminate having excellent adhesiveness and excellent resistance to soldering heat is realized by using a main acid component comprising hydroquinone bis (anhydrotrimellitic acid) ester monomer (TMHQ) as the thermoplastic polyimide layer.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-114848

(P2002-114848A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>   | 識別記号  | FI            | テマコード* (参考)       |
|-----------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 8 G 73/10               |       | C 0 8 G 73/10 | 4 F 1 0 0         |
| B 3 2 B 15/08               |       | B 3 2 B 15/08 | R 4 J 0 0 4       |
| H 0 5 K 1/03                | 6 1 0 | H 0 5 K 1/03  | 6 1 0 P 4 J 0 4 0 |
| // C 0 9 J 7/02             |       | C 0 9 J 7/02  | Z 4 J 0 4 3       |
| 179/08                      |       | 179/08        | Z                 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 8 頁) |       |               |                   |

(21) 出願番号 特願2000-308308(P2000-308308)

(22) 出願日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 片岡孝介

滋賀県大津市坂本2-4-64

(72) 発明者 古谷浩行

大阪府高槻市上土室1-10-6-412

(72) 発明者 長谷直樹

滋賀県大津市比叡辻2-5-8

(72) 発明者 伏木八州男

京都府山科区音羽前出町33-1-702

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な熱可塑性ポリイミド樹脂およびフレキシブル金属箔張積層体。

(57) 【要約】

【課題】 特に吸湿半田耐熱性に優れる銅張積層板の提供を目的とする。

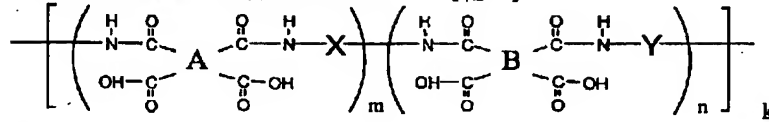
【解決手段】 耐熱性ベースフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を有する耐熱性ボンドライと箔層金属を熱ラミネートしたフレキシブル金属箔積層体において、40℃、90RH%、96時間の吸湿後、280℃、10秒間の半田ディップ試験で、熱可塑性ポリイミド層に白濁がなく、熱可塑性ポリイミド層と金属箔との剥離がないことを特徴とする。熱可塑性ポリイミド層として、酸主成分にp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)モノマー(TMHQ)を用いることで優れた接着性、優れた半田耐熱性を有する銅張積層板を実現できる。

## 【特許請求の範囲】

\* リイミド樹脂であって、前記前駆体が、一般式(化1)

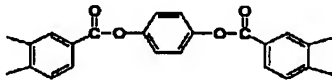
【請求項1】 ポリイミド樹脂の前駆体から得られるポ\*

【化1】



(式中、kは1以上の整数、m,nはm+nが1以上となるそれぞれ0以上の整数である。A,Bはそれぞれ同一であっても異なっても良い4価の有機基、X,Yはそれぞれ同一であっても異なっても良い2価の有機基を示す。)で表されるアミド酸の化学構造を有し、(化1)中のAおよびBの50モル%以上が下式(化2)

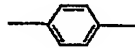
【化2】



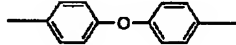
に示す4価の有機基であることを特徴とする熱可塑性ポリイミド樹脂。

【請求項2】 前記一般式(化1)中のXおよびYが下式(化3)～(化22)

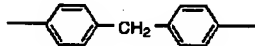
【化3】



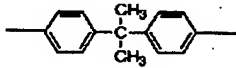
【化4】



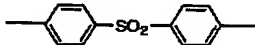
【化5】



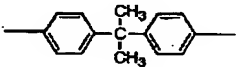
【化6】



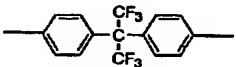
【化7】



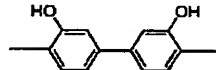
【化8】



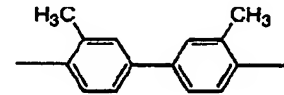
【化9】



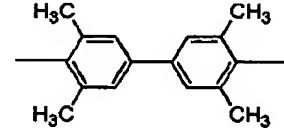
【化10】



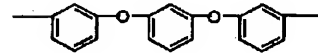
【化11】



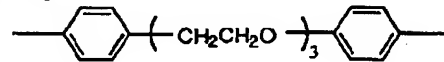
【化12】



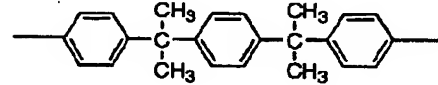
【化13】



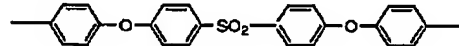
【化14】



【化15】

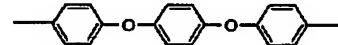


【化16】

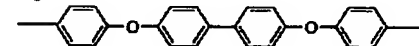


30

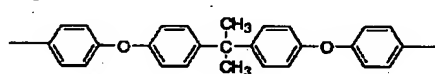
【化17】



【化18】

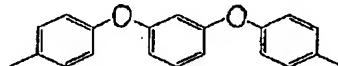


【化19】

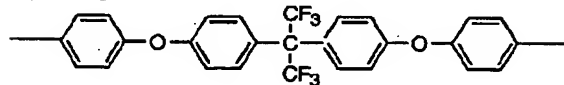


40

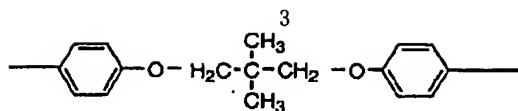
【化20】



【化21】



【化22】



に示す 2 価の有機基の群から選択される 1 種以上であること特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性ポリイミド樹脂。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性ポリイミド樹脂を含有する接着層が耐熱性ベースフィルムの片面又は両面に形成された耐熱性ボンダブリ。

【請求項 4】 耐熱性ボンダブリのベースフィルムが、非熱可塑性ポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項 3 に記載の耐熱性ボンダブリ。

【請求項 5】 請求項 3 または 4 に記載の耐熱性ボンダブリと薄層金属シートとを熱ラミネートしてなる耐熱性フレキシブル金属箔張積層体。

【請求項 6】 前記薄層金属シートが、銅箔、アルミ箔から選ばれる請求項 5 に記載の耐熱性フレキシブル金属箔張積層体。

【請求項 7】 請求項 1 または 2 に記載の耐熱性フレキシブル金属箔張積層体用接着剤。

【請求項 8】 40℃、90RH%、192 時間処理後に 260℃60 秒間の半田浴ディップ試験を実施した際、熱可塑性ポリイミド層の白濁および熱可塑性ポリイミド層と箔層金属層間の剥がれが発生しないことを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の吸湿半田耐熱性に優れた耐熱性フレキシブル金属箔張積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ベースフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を有するボンダブリと薄層金属シートとからなるフレキシブルな積層体と、それに好適に用いる熱可塑性ポリイミド樹脂、さらに積層体の製造方法に関し、さらに詳しくは、40℃90 吸湿%96 時間処理後に 280℃10 秒の半田浴ディップ試験において熱可塑性ポリイミド層の白濁および熱可塑性ポリイミド層と箔層金属層間の剥がれが発生しないことを特徴とする、ベースフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を有するボンダブリと薄層金属シートとからなるフレキシブルな積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の高性能化、高機能化、小型化が急速に進んでおり、電子機器に用いられる電子部品の小型化、軽量化の要請が高まっている。これに伴い、電子部品の素材についても、耐熱性、機械的強度、電気特性等の諸物性がさらに求められ、半導体素子パッケージ方法やそれらを実装する配線板にも、より高密度、高機能、かつ高性能なものが求められるようになってきた。フレキシブルプリント配線板（以下 FPC と呼ぶ）に関しては、細線加工、多層形成等が行われるようになり、FPC に直接部品を搭載する部品実装用 FPC

C、両面に回路を形成した両面 FPC、複数の FPC を積層して層間を配線をつないだ多層 FPC などが出現してきた。

【0003】 一般に FPC は柔軟で薄いベースフィルム上に回路パターンを形成し、その表面カバー層を施した構成をしており、上述のような FPC を得るためにはその材料として用いられる絶縁接着剤や絶縁有機フィルムの高性能化が必要となっている。具体的には、高い耐熱性、機械強度を有し、加工性、接着性、低吸湿性、電気特性、寸法安定性に優れることである。

【0004】 現在のところ FPC の絶縁有機フィルムには、諸特性に優れるポリイミド樹脂かなるフィルムが広く用いられている。絶縁接着剤には、低温加工性や作業性に優れるエポキシ樹脂やアクリル樹脂が用いられている。しかし、これらの接着剤は、特に耐熱性において充分でないことが分かっている。詳しくは 150℃以上の温度に長時間さらされると、これら接着剤の劣化が起こり、種々特性に影響を与える。更にこれらの接着剤を用いる場合、ベースフィルム上に接着剤を塗布、乾燥した後、導体層（一般に銅箔が用いられている）と張り合わされるが、十分な接着を実現するために長時間の熱処理を行わなければならない等の問題を抱えている。

【0005】 特に FPC の用途拡大に伴い、耐熱性に関する課題を解決することが急務となっている。この問題解決のために、接着剤層を有しない 2 層 FPC や熔融流動性に優れるポリイミド樹脂を用いた FPC 等が提案されている。上記の接着剤層を有しない 2 層 FPC に関しては、絶縁フィルム上に直接導体層を形成する方法と導体層に直接絶縁層を形成する方法が一般的である。絶縁層に直接導体層を形成する方法では、蒸着法やスパッタリング法で導体の薄層を形成した後、メッキ法で導体の厚層を形成する方法が用いられているが、薄層形成時にピンホールが発生しやすくまた絶縁層と導体層の十分な接着力を得ることが難しい等の問題を抱えている。

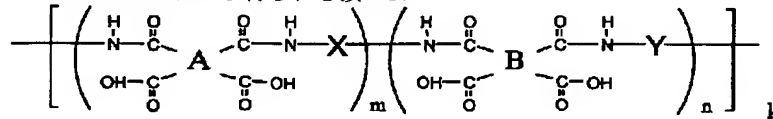
【0006】 一方、導体層に直接絶縁層を形成する方法では、ポリイミド共重合体もしくはポリアミド酸共重合体の溶液を導体層に流延塗布、乾燥し絶縁層を形成する方法を用いているが、種々溶剤による導体層の腐食が起こりやすい。また両面版を作製する際には 2 枚の片面版を作製した後で、これら片面版を張りあわすという煩雑な工程が必要となる等の問題を抱えている。

【0007】 また、熔融流動性に優れるポリイミド樹脂を用いた FPC に関しては、特開平 2138789 号、特開平 5179224 号や特開平 5112768 号で提案されている耐熱性樹脂かなるベースフィルムの少なくとも片面に熱可塑性ポリイミド層を有するボンディングシートを用いるが、今後ますます使用環境条件が厳しくなる中で優れた吸湿後半田耐熱を実現することが困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記のごとく耐熱性に

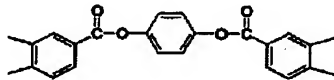
優れるFPCにはどのような形態を取るにしろ問題点があるが、生産性や特性面を考慮した場合、耐熱性樹脂からなるベースフィルムに熱可塑性ポリイミドを積層したボンドブライと薄層金属シート例えば銅箔を貼り合わせる方法が最有利であると考えられる。そこで、このケースに関する上記の如き問題、すなわち、吸湿処理後においても優れた半田耐熱性を示すFPC用途に適した耐熱性ボンドブライから製造された耐熱性フレキシブル薄層金属シート積層体を、また前記ボンドブライの接着剤として有用な熱可塑性ポリイミドおよびそれから得られる接



(式中、kは1以上の整数、m,nはm+nが1以上となるそれぞれ0以上の整数である。A,Bはそれぞれ同一であっても異なっても良い4価の有機基、X,Yはそれぞれ同一であっても異なっても良い2価の有機基を示す。)で表されるアミド酸の化学構造を有し、(化22)中のAおよびBの50モル%以上が下式(化24)

【0011】

【化24】

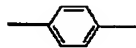


に示す4価の有機基であることを特徴とする熱可塑性ポリイミド樹脂。

2) 前記一般式(化23)中のXおよびYが下式(化25)～(化44)

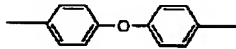
【0012】

【化25】



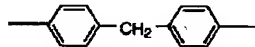
【0013】

【化26】



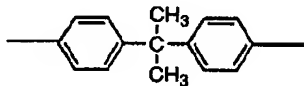
【0014】

【化27】



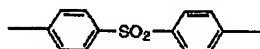
【0015】

【化28】



【0016】

【化29】



\* 着剤を提供することを目的に鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったのである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の構成からなり、これにより上記目的が達成される。

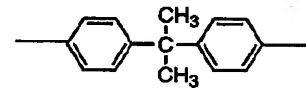
1) ポリイミド樹脂の前駆体から得られるポリイミド樹脂であって、前記前駆体が、一般式(化23)

【0010】

【化23】

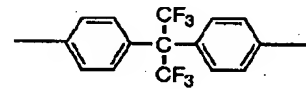
【0017】

【化30】



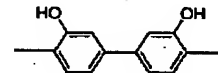
【0018】

【化31】



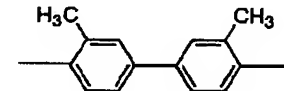
【0019】

【化32】



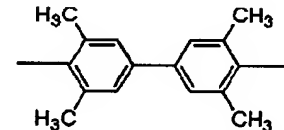
30 【0020】

【化33】



【0021】

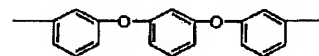
【化34】



40

【0022】

【化35】

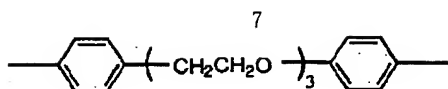


【0023】

【化36】

(5)

特開 2002-114848



【0024】

【化37】

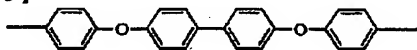
【0026】

【化39】



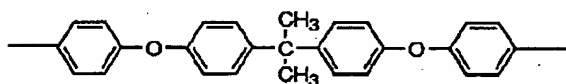
【0027】

【化40】



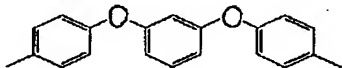
【0028】

【化41】



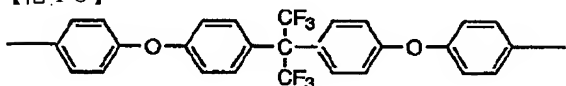
【0029】

【化42】



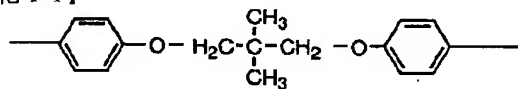
【0030】

【化43】



【0031】

【化44】



に示す2個の有機基の群から選択される1種以上である  
こと特徴とする1)に記載の熱可塑性ポリイミド樹脂。

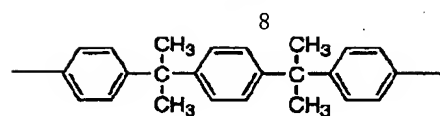
3) 1)または2)に記載の熱可塑性ポリイミド樹脂を  
含有する接着層が耐熱性ベースフィルムの片面又は両面  
に形成された耐熱性ボンドブライ。

4) 耐熱性ボンドブライのベースフィルムが、非熱可塑  
性ポリイミドフィルムであることを特徴とする3)に記  
載の耐熱性ボンドブライ。

5) 3)または4)に記載の耐熱性ボンドブライと薄層  
金属シートとを熱ラミネートしてなる耐熱性フレキシ  
ブル金属箔張積層体。

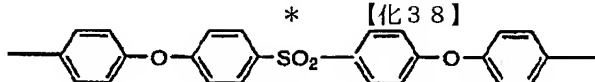
6) 前記薄層金属シートが、銅箔、アルミ箔から選ば  
れる5)に記載の耐熱性フレキシブル薄層金属シート張  
積層体。

\*



【0025】

【化38】



7) 請求項1または2に記載の耐熱性フレキシブル金  
属箔張積層体用接着剤。

10 8) 40℃、90RH%、192時間処理後に260  
℃60秒間の半田浴ディップ試験を実施した際、熱可  
塑性ポリイミド層の白濁および熱可塑性ポリイミド層と箔  
層金属層間の剥がれが発生しないことを特徴とする5)  
または6)に記載の吸湿半田耐熱性に優れた耐熱性フレ  
キシブル金属箔張積層体。

【0032】

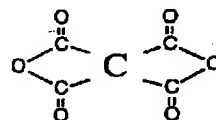
【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態につ  
いて説明する。最初に、本発明における熱可塑性ポリイ  
ミドの前駆体であるポリアミド酸共重合体溶液の調製方法  
について説明する。

20

【0033】ポリアミド酸共重合体は、酸二無水物とジ  
アミンとを有機溶媒中で反応させることにより得られる  
が、本発明においては、まず、アルゴン、窒素などの不  
活性ガス雰囲気中において、一般式(化45)

【0034】

【化45】

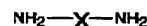


30

(式中、Cは4個の有機基を示す。)で表される少なくと  
も一種の酸二無水物を有機溶媒中に溶解、又は拡散させ  
る。この溶液に一般式(化46)

【0035】

【化46】



(式中、Xは2個の有機基を示す。)で表される少なくと  
も一種のジアミンを、固体の状態または有機溶媒溶液の  
状態で添加する。さらに、前記の一般式(化11)で表  
される1種又は2種以上の酸二無水物の混合物を固体の  
状態または有機溶媒溶液の状態で添加し、ポリイミドの  
前駆体であるポリアミド酸溶液を得る。また、この反応  
において、上記添加手順とは逆に、まずジアミンの溶液  
を調製し、この溶液中に固体状の酸二無水物または酸二  
無水物の有機溶媒溶液を添加してもよい。このときの反  
応温度は10℃~0℃が好ましい。反応時間は30分間  
~3時間である。かかる反応により熱可塑性ポリイミド  
の前駆体であるポリアミド酸溶液が調製される。

【0036】ポリアミド酸の合成反応に使用される有機  
溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、ジエチル

50

スルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N,Nジメチルホルムアミド、N,Nジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N,Nジメチルアセトアミド、N,Nジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒を挙げることができる。これらを1種類のみで用いることも、2種あるいは3種以上からなる混合溶媒も用いることもできる。また、これらの極性溶媒とポリアミド酸の非溶媒とからなる混合溶媒も用いることもできる。ポリアミド酸の非溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ等を挙げることができる。

【0037】係るポリアミド酸共重合体及びポリイミド共重合体の分子量は特に規制されるものではないが、耐熱性接着剤としての強度を維持するためには、数平均分子量が5万以上、さらには8万以上、特に10万以上が好ましい。接着剤であるポリアミド酸共重合体（溶液）の分子量はGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により測定が可能である。

【0038】次に、これらポリアミド酸からポリイミドを得る方法としては、熱的又は化学的に脱水閉環（イミド化）する方法を用いればよい。具体的には熱的に脱水閉環（イミド化）する方法では、常圧での加熱乾燥もしくは減圧下でポリアミド酸溶液の加熱乾燥がある。

【0039】常圧で加熱乾燥を行う場合、まず有機溶媒を蒸発させるために150℃以下の温度で約5分間～90分間行うのが好ましい。続いて、これを加熱乾燥してイミド化する。イミド化させる際の加熱温度は150℃～400℃の範囲が好ましい。特に最終の熱処理は300℃以上が好ましい。さらに好ましくは300～400℃が好ましい。

【0040】減圧下で加熱乾燥を行う場合は、溶媒除去とイミド化を同時に行う。加熱温度としては、150℃～200℃の範囲が好ましい。この方法は減圧下で加熱するため、系内から水を除去しやすい。そのため、常圧加熱に比べてイミド環の加水分解及びそれに伴う分子量低下が起こりにくいことが特徴である。

【0041】化学的に脱水閉環（イミド化）する方法では、上記ポリアミド酸溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒の第3級アミンとを加え、熱的に脱水する場合と同様の方法で処理すると、熱的に脱水する場合よりも短時間で所望のポリイミド膜が得られる。

【0042】また、触媒として使用される第3級アミンとしては、ピリジン、 $\alpha$ ピコリン、 $\beta$ ピコリン、 $\gamma$ ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、イソキノリンなどが好ましい。

【0043】得られたポリイミド樹脂を溶解させる有機溶媒としては、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N,Nジメチルホルムアミド、N,Nジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N,Nジメチルアセトアミド、N,Nジエチルアセ

トアミド等のアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒を挙げることができる。これらを1種類のみで用いることも、2種あるいは3種以上からなる混合溶媒も用いることもできる。

【0044】続いて本発明におけるベースフィルムについて説明する。ベースフィルムとしては、非熱可塑性ポリイミドであることが好ましく、具体例としては、アピカルAH、NPIやHP（いずれも鐘淵化学工業）が挙げられる。

【0045】その他、要求特性に応じて、種々の酸二無水物とジアミンの組み合わせから得られるポリイミドを用いることができる。

【0046】本発明における薄層金属シートは、20～200 $\mu$ mのものが好ましい。

【0047】薄層金属シートの具体例としては、銅箔、アルミ箔が好ましく用いられる。

【0048】このベースフィルムに上述の熱可塑性ポリイミド溶液あるいはその前駆体として同業者には一般的に知られているアミド酸を塗布し、所望の構成のボンドライを得ることができる。これと薄層金属シートを同業者で有れば容易に技術的に構想することができるいかなる種類の連続的に処理できる加熱加圧ラミネート方式を選択して耐熱性フレキシブル薄層金属シート積層体を得ることができるのである。

【0049】以上、本発明に係る耐熱性フレキシブル金属箔積層体の実施の形態について説明したが、本発明はこれによって限定されるものではなく、本発明はその趣旨を逸脱しない範囲で当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた状態で実施しうるものである。以上の実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものでもない。

【0050】

【実施例1】系全体を氷水で冷やし、窒素置換をした4000mlの三口のセパラブルフラスコに100gの2,2'ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン（以下、BAPPという）を70.84gのジメチルホルムアミド（以下、DMFという）を用いて投入し十分に溶解させた。15分間の攪拌の後、10.82gのp-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル無水物）モノマー（以下、TMHQという）を粉体で投入した。30分間攪拌の後、さらに3.4gのTMHQを8.4gのDMFでスラリーとし、フラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置しSC23%のポリアミド酸を得た。その後、129.6gのDMFを加え1時間攪拌し粘度約5ポイズに調整した。

【0051】このポリアミド酸溶液をポリイミドフィルム（アピカル17HP；鐘淵化学工業株式会社製）の両面

に、熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが4 $\mu$ mとなるように塗布した後、120℃、350℃で各2分間加熱して溶媒を除去し、ボンドプライを得た。得られたボンドプライの熱可塑性ポリイミド面に18 $\mu$ m厚の圧延銅箔を重ね、その上下に125 $\mu$ m厚ポリイミドフィルムを離型フィルムとして配設して、熱ロールにてラミネートし銅張積層板を得た。

【0052】ラミネート温度は360℃、圧力30kg/cm、ロール回転速度1m/分であった。得られた銅張積層板について、JIS C6481に従い、接着強度、JIS 6471に従い、半田耐熱性試験を行い、その試験片の銅層と熱可塑性ポリイミド層が剥離していないかの形態観察と銅層をエッチングし熱可塑性ポリイミド層の白濁の有無を確認した。その結果を表1に示す。試験条件は、40℃、90%RH、96時間吸湿後、280℃ 10秒間浸せきした。接着層のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は粘弾性測定装置によって測定した。結果を表1に示す。

#### 【0053】

【実施例2】100gのBAPPを704.7gのDMFに充分に溶解させた。15分間の攪拌の後、100.5gのTMHQと7gの3,3',4,4'-エチレングリコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物（以下、TMEGという）を粉体で投入した。30分間攪拌の後、さらに3.0gのTMEGをDMF7.0gに溶解した溶液をフラスコ内の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置した。その後、1190gのDMFを投入し1時間攪拌することでポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液を、実施例1と同様にベースフィルムに塗布、120℃、350℃で各2分間乾燥してボンドプライを得た。その後360℃、30kgf/cm、1m/分の条件でCCL作製、物性測定を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 【0054】

【比較例1】1gのBAPPを607gのDMFに溶解し、33.2gのベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BTDAという）と76.0gのTMEGを粉体で加え30分攪拌した後、TMEGの溶解したDMFを粘度に注意しながら添加しポリアミド酸溶液を得た。実施例1と同様にボンドプライ、CCLを作製、物性測定を行った。結果を表1に示す。

#### 【0055】

【比較例2】6gのBAPPを2125.2gのDMFを用いて投入し15分間攪拌した。続いてベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BPDAという）2gを投入した。30分間の攪拌の後、さらに8.0gのBPDAを18.0gのDMFを用いスラリーにし、フラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置し、SC23%のポリアミド酸溶液を得た。

【0056】得られたポリアミド酸溶液を、さらにDMF3588gを加え希釈し、粘度を約5ポイズに調整した。このポリアミド酸溶液を用い実施例1と同様にボンドプライ、CCLを作製し特性を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0057】

【比較例3】219.6gのBAPPと1282.8gのDMFを採りスターラーを用いて攪拌することにより充分に溶解させた。15分間の攪拌の後、141.6gのBPDAと15.4gのTMEGを粉体で投入した。30分間攪拌の後、さらに6gのTMEGを100gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置した。その後、2166gのDMFを投入し1時間攪拌することでポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液を用い実施例1と同様にボンドプライ、CCLを作製し、物性測定を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 【0058】

#### 【実施例3～4】

#### 【0059】

【比較例4～6】実施例1、2および比較例1～3で作製したCCLを用いて、10mmおよび1mm巾のパターンをエッチングにより形成し、アクリル系接着剤付き25 $\mu$ mポリイミドフィルムをカバー層として、熱圧着した。圧着条件は、160℃、30kgf/cm<sup>2</sup>、1時間であった。このようにして作製した積層体を40℃、90RH%、96時間吸湿させた後、リフロー炉（タムラ製作所製 TRS-203N）に流し積層体のふくれを観察した。リフロー炉の温度条件は、積層体上で測定した場合、プレヒート部が180℃、100秒、ピーク温度が265℃であった。結果を表2に示す。

#### 【0060】

#### 【表1】



|       | T <sub>g</sub><br>(℃) | ピール強度<br>(N/cm) | 半田耐熱性<br>C-96/40/90            |
|-------|-----------------------|-----------------|--------------------------------|
| 実施例 1 | 205                   | 12.0            | TPI 層と Cu 層の剥離無し<br>TPI 層の白濁無し |
| 実施例 2 | 200                   | 11.5            | TPI 層と Cu 層の剥離無し<br>TPI 層の白濁無し |
| 比較例 1 | 190                   | 9.8             | TPI 層と Cu 層の剥離無し<br>TPI 層の白濁あり |
| 比較例 2 | 245                   | 7.5             | TPI 層と Cu 層の剥離あり<br>TPI 層の白濁無し |
| 比較例 3 | 235                   | 8.5             | TPI 層と Cu 層の剥離あり<br>TPI 層の白濁あり |

## 【0061】

【表 2】

|       | 積層体のふくれ    |
|-------|------------|
| 実施例 3 | ふくれ無し      |
| 実施例 4 | ふくれ無し      |
| 比較例 4 | 銅箔部分にフクレあり |
| 比較例 5 | 銅箔部分にフクレあり |
| 比較例 6 | 銅箔部分にフクレあり |

## \* 【0062】

【発明の効果】以上のように、本発明に係る耐熱性フレキシブル薄層金属シート張積層体は、半田耐熱性、特に、吸湿処理後の半田耐熱性に優れ、FPCやリジット・フレックス基板材料、COF及びLOCパッケージ、MCM等の今後の新規高密度実装材料用途に好適であり、その他用途は特に限定されない。

\*

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AB01D AB10D AB17D AB33D  
 AK01B AK47C AK49A AL05A  
 AL05C BA03 BA04 BA06  
 BA07 BA10A BA10C CB00A  
 CB00C EH46 EH462 EJ19  
 EJ192 EJ422 GB43 JJ03  
 JJ03B JL12  
 4J004 AA11 AB03 CA06 CA08 CC02  
 CE01 FA05  
 4J040 EH031 JA02 JA12 JB01  
 KA23 LA01 LA08 LA09 MA02  
 MA10 MB03 NA20  
 4J043 PA02 PA05 PC015 PC065  
 QB26 QB31 RA35 SA06 SA43  
 SA44 SA71 SB01 SB02 TA14  
 TA22 TB01 TB03 UA121  
 UA131 UA132 UA141 UA142  
 UA151 UA672 UB011 UB021  
 UB061 UB121 UB131 UB141  
 UB172 UB301 UB401 VA011  
 VA021 VA022 VA031 VA032  
 VA041 VA051 VA062 VA071  
 VA081 XA15 XA16 XA19  
 YA06 YA08 ZB01 ZB50

**NEW THERMOPLASTIC POLYIMIDE RESIN AND FLEXIBLE METAL FOIL-CLAD LAMINATE**

Publication number: JP2002114848

Publication date: 2002-04-16

Inventor: KATAOKA KOSUKE; FURUYA HIROYUKI; HASE  
NAOKI; FUSHIKI YASUO

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: **B32B15/088; B32B15/08; C08G73/10; C09J7/02;  
C09J179/08; H05K1/03; C09J7/02; C09J179/08;  
B32B15/08; C08G73/00; C09J7/02; C09J179/00;  
H05K1/03; C09J7/02; C09J179/00; (IPC1-7): C09J7/02;  
C09J179/08; C08G73/10; B32B15/08; H05K1/03**

- european:

Application number: JP20000308308 20001006

Priority number(s): JP20000308308 20001006

Report a data error here

**Abstract of JP2002114848**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a copper-clad laminate especially excellent in resistance to soldering heat after moisturized. **SOLUTION:** This flexible metal foil-clad laminate is formed by thermally laminating a heat-resistant bond ply having a thermoplastic polyimide layer and a layer or metal foil on one or both of the surfaces of a heat-resistant base film, wherein the thermoplastic polyimide does not become cloudy nor the thermoplastic polyimide is released from the metal foil, when subjected to solder-dipping test at 280 deg.C for 10 sec after moisturized at 40 deg.C in 90 RH% for 96 hr. The copper-clad laminate having excellent adhesiveness and excellent resistance to soldering heat is realized by using a main acid component comprising hydroquinone bis (anhydrotrimellitic acid) ester monomer (TMHQ) as the thermoplastic polyimide layer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide